



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES,
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 09 460 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 01 D 53/36
B 01 D 53/34
B 01 D 53/02
B 01 D 47/06

⑳ Aktenzeichen: P 43 09 460.0
㉑ Anmeldetag: 24. 3. 93
㉒ Offenlegungstag: 29. 9. 94

DE 43 09 460 A 1

⑦1 Anmelder:
Dolata, Tilo, Dipl.-Ing., 5350 Euskirchen, DE

⑦2 Erfinder:
gleich Anmelder

⑤4 **Vielzweck-Gasreinigungs-Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden**

⑤7 Die Erfindung dient zum Reinigen von Industrieabgasen. Die gasförmigen, flüssigen und festen Schadstoffe werden bei Temperaturen von 40 bis 110°C und geringem Unterdruck von ca. 100 mm WS mittels einer 10-Stufen-Wäsche beseitigt bzw. stark reduziert.

Das Vielzweck-Gasreinigungs-Verfahren eignet sich besonders für die Reinigung stickoxidhaltiger Abgase. Die NO_x-Umbildung durchläuft folgende Verfahrensschritte:

- Umbildung der Stickoxide NO und NO₂ in einem trockenen Aktivkoks Bett zu Stickstoff; zusätzliche Adsorption von anorganischen und organischen Schadstoffen (z. B. SO₂, HCl, HF, Dioxine, Furane etc.) und Rückhaltung von Stäuben,
- Aufwärmung auf 110°C durch Sattdampfeinspeisung,
- Sprühabsorption mit NH₃-Wasser oder Harnstofflösungen,
- katalytische Reaktion von NO_x mit NH₃ oder Harnstofflösungen zu Stickstoff und Wasser im Aktivkoks Bett,
- Wassersprühwäsche,
- mehrmalige Flüssigphasenabtrennung und -abführung während des Reinigungsprozesses,
- bei Bedarf Zumischen von Frischluft.

Alle Reinigungsstufen und Prozeßabläufe werden in einem einfachen, horizontalen oder vertikalen, gut handhabenden Kombiwäscher aus Metall oder Kunststoff angeordnet.

DE 43 09 460 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 94 408 039/189

8/35

Beschreibung

Gattung des Anmeldungsgegenstandes

5 Die Erfindung betrifft ein 10-Stufen-Abgas-/Abluft-Reinigungsverfahren für stickoxidhaltige Gase in einem speziell für dieses Verfahren ausgebildeten Wäscher.

Angaben zur Gattung

10 Durch die besondere konstruktive Ausbildung eines Gaswäschers ist es möglich Industrieabgase mittels einer zehnstufigen Reinigung von einer Vielzahl von Schadstoffen zu befreien bzw. diese zu reduzieren.
 Die in Reihe geschalteten Reinigungsstufen vereinigen reine mechanische Prozesse, wie Mischen, Filtern und Abscheiden mit thermischen, absorptiven, adsorbativen und chemischen Prozeßabläufen zu einem optimal arbeitenden Reinigungsverfahren. Die Erfindung eignet sich besonders für die Reinigung stickoxidhaltiger Gase.

Stand der Technik

20 In der Industrie gibt es eine Vielzahl von Abgasreinigungsverfahren. Es würde zu weit führen hier alle Verfahren und Apparaturen aufzuführen. Deshalb beschränkt sich der Erfinder nachfolgend nur auf die Nennung der wesentlichen NO_x-Wäschen. Einzelheiten können der Fachliteratur entnommen werden.

- SCR-Verfahren für Gastemperaturen größer 300° C
- SNCR-Verfahren der Fa. Steag AG, Essen
- 25 — Ammoniak-Simultanverfahren von Walther & Cie. AG, Köln
- Absorption von NO₂ in Wasserstoffperoxid von Walther & Cie. AG, Köln
- DESONOX-Verfahren der Fa. Degussa AG, Frankfurt/M.
- RESONOX-Verfahren der Fa. Lentjes
- Schwefel-/Salpetersäureverfahren der Fa. Ciba-Geigy
- 30 — Aktivkohleverfahren der Firmen Bergbauforschung-Mitsui-Uhde
- Perfluktiv-Verfahren, Fa. Perfluktiv GmbH, Düsseldorf
- NO_x-OUT-Verfahren
- REDOX-Verfahren der Fa. KCH Keramchemie Siershahn
- TRI-NO_x-Prozeß der Fa. Dr. K. J. Whiting
- 35 — Petersen ACCR-Verfahren der Fa. Hugo Petersen, Wiesbaden
- Plinke-Druck-Absorptionsverfahren DENOX, Fa. Plinke GmbH & Co.
- Elektronenstrahlverfahren (ESV-Verfahren) vom Kernforschungszentrum Karlsruhe
- Sprühabsorptionsverfahren der Fa. Niro-Atomizer
- Eisen(II)EDTA-Komplexsalzverfahren von Saarberg-Hölter-Lurgi GmbH, Saarbrücken
- 40 — NO-Wäsche durch Ozonzugabe, Fa. Walter & Cie, Köln
- ESV-Verfahren der Fa. Steinmüller, Gummersbach

Kritik des Standes der Technik

45 Die bisher realisierten Abgasreinigungsanlagen sind vorwiegend für die Großindustrie, Kraftwerke, etc. für große Gasmengen mit relativ hohen Anlagenkosten errichtet wurden.

Zum anderen werden aus Kostenersparnisgründen nur ein oder zwei Reinigungsverfahren in den Einzelanlagen verwirklicht und die Reinigungsanlagen werden immer für die spezielle Einsatzart und Reinigungszweck ausgelegt. Dem Erfinder ist kein wirkungsvolles Verfahren mit universeller Einsatzmöglichkeit für die Reinigung 50 der Industrieabgase in einer Apparatur bekannt.

Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde die festen, flüssigen und gasförmigen Schadstoffe in Industrieabgasen in einem speziell für diese Aufgabe konstruierten Apparat zu entfernen bzw. bis unterhalb der vom Gesetzgeber vorgegebenen zulässigen Schadstoffwerte zu reduzieren.

Vorwiegend soll die Erfindung für die Reinigung der Abgase aus Metallschmelzen eingesetzt werden.

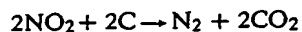
Das Reinigungsverfahren soll bei Normalbedingungen ablaufen (drucklose Prozeßabläufe, T < 120° C), um den apparativen und daraus resultierenden finanziellen Aufwand so gering wie möglich zu halten.

Lösung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine 10-Stufen-Reinigung, vereint in einem Gaswäscher, gelöst:

Stufe I — Selektive Adsorption

65 An trockenem Herdofenkoks; Trennung von Staub, Schwermetallen, Dioxine, Furane, etc.
 Geringfügige Bildung von Stickstoff und Kohlendioxid durch Reaktion des Stickstoffdioxides mit Aktivkoks.



Stufe II — Gaserwärmung

Direkt nach dem Austritt aus der trockenen Aktivkoksschicht wird 10 bar-Sattdampf in den Gasstrom eingedüst und das Gas auf die optimale Reaktionstemperatur von ca. 110°C erwärmt. 5

Stufe III — Absorption

In dem gleichen Wäscherabschnitt, wo Dampf gegen den Gasstrom eingedüst wird, wird Ammoniak (gasförmig oder flüssig) oder Harnstofflösungen (z. B. gefilterte Gülle) über ein Düsensystem gleichmäßig über dem gesamten Querschnitt in Strömungsrichtung aufgegeben. 10

Ammoniak reagiert mit den Stickoxiden:



Stufe IV — Absorption im Füllkörperbett

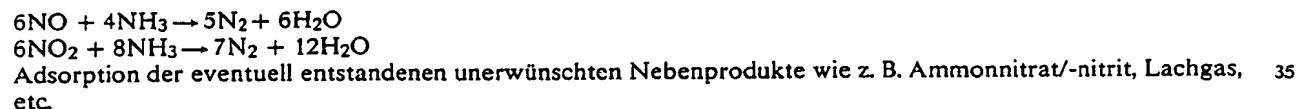
Intensivierung der absorptiven Reaktionen mittels einer Füllkörperschicht durch Vergrößerung der benetzten Phasengrenzfläche. 20

Stufe V — Nachwärmung

Nochmalige Aufwärmung des aus dem Füllkörperbett austretenden Gasstromes mittels Dampf. 25

Stufe VI — Katalytische Reduktion und Adsorption

Katalytische NO_x-Zersetzung in zwei Aktivkohlebetten mit Zwischeneindüsung von Ammoniak oder Harnstofflösungen und danach in einem nachgeschalteten Herdofenkoksbedt und Füllkörperschicht in Gegenwart von NH₃ als Reduktionsmittel 30



Die nachgeschaltete Füllkörperschicht schützt das Aktivkoksbedt vor Auswaschungen durch die nachfolgende Wasserwaschstufe VII.

Stufe VII — Wasserwäsche 40

Eindüsung von Wasser zur Bindung von Restammoniak und Staubpartikeln und zur Gasabkühlung auf ca. 40°C.

Stufe VIII — Flüssigkeitsabscheidung 45

Trennung der Gasphase von der Flüssigkeitsphase mittels Lamellen- und Prallblechabscheider.

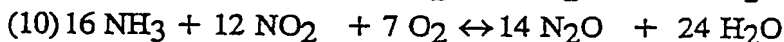
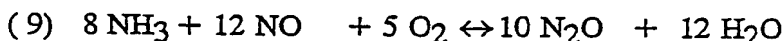
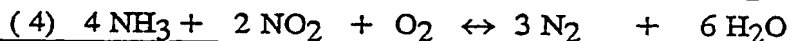
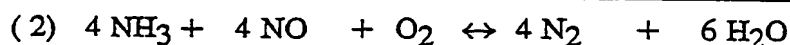
Stufe IX — Mischluftzugabe 50

Der Gaswäscher wird für eine konstante Abgasmenge ausgelegt und betrieben. Mindermengen werden durch Luftzugabe ausgeglichen. Mit der Luft erreicht man zusätzlich einen Verdünnungseffekt, welcher sich auf die Abgaswerte positiv auswirkt.

Stufe X — Flüssigphasenabtrennung 55

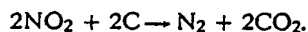
Alle Waschstufen I bis IX werden einzeln am Boden des Wäschers entwässert. Die Reinigungslösungen und Kondensate werden dem Waschwassersystem der Stufe VII zugeführt.

Sowohl die nichtkatalytische als auch die katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak werden durch folgende chemischen Bruttoreaktionsgleichungen beschrieben: 60



Im wesentlichen laufen die Reaktionen nach (2) und (4), geringfügig nach (3) ab. Bei ungünstigen Bedingungen können Nebenreaktionen zur Säurebildung (HNO_3), Ammonsalzbildung (Nitrate und Nitrite) oder Lachgasbildung (N_2O) führen. Die Salzbildung findet bei Reaktionstemperaturen größer 80°C nicht statt.

Bei Temperaturen größer 90°C reagieren die Stickstoffdioxidmoleküle besonders intensiv direkt mit dem Kohlenstoffatomen der A-Kohle, so daß ein Teil des NO_2 sofort zu Stickstoff und Kohlendioxid umgesetzt wird.



Die einzelnen Stufen sind in Serie geschaltet. Die Reinigungsprozesse erfolgen bei 40 bis 120°C und geringem Unterdruck; erzeugt durch ein Saugzuggebläse hinter dem Wäscher.

Erzielbare Vorteile

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin:

— Universeller Einsatz, da durch Anwendung mehrerer Waschverfahren eine Vielzahl von Gasverunreinigungen beseitigt bzw. reduziert werden.

— Sehr hoher Wirkungsgrad durch die Kombination verschiedener mechanischer, thermischer und chemischer Reinigungsverfahren.

— Hohe Abscheidegrade:

— NO_x : $> 90\%$

— HF : 100%

— SO_2/SO_3 : $> 98\%$

— CO : $> 85\%$

— Staub: 100%

— Hg : 100%

— Beseitigung von Schwermetallen, Dioxine und Furane aus Industrieabgasen.

— Waschlösungen besitzen hohe Standzeiten und werden in geschlossenen Kreisläufen bis zur vollständigen Sättigung gefahren;

— Geringe Investitionskosten, da normale Betriebsbedingungen ($T: 40-110^\circ\text{C}$, Normaldruck) zur Anwendung kommen.

— Einsatz von billigen, korrosionsbeständigen Kunststoffen möglich.

— Einfache Handhabung und Wartung des Gaswäschers durch einfachen konstruktiven Aufbau des Wäschers ohne mechanisch bewegte Einbauten.

Beschreibung eines Ausführungsbeispiels

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung Anlage 4 dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Es folgt die Erläuterung der Erfindung anhand des in der Zeichnung dargestellten Verfahrensfließbildes.

Generell können Gaswäscher, wie in der Erfindung beschrieben, auch in stehender Ausführung zur Anwendung kommen.

Das zu reinigende Gas (Strom Nr. 1) tritt links in den liegenden Wäscher ein und wird mittels Leitbleche gleichmäßig auf den Apparatequerschnitt verteilt.

Jeder Wäscher wird für eine den Betriebsanforderungen notwendige Durchsatzmenge ausgelegt und betrieben. Dadurch ist eine immerwährende, optimale, gleichmäßige Belastung des Wäschers gewährleistet. Gasmindermengen werden durch Frischluftzuführung (Strom Nr. 8) vor dem Wäscher aufgefüllt.

Das Gas durchströmt nacheinander sieben gleichlange Reaktionsschüttungen. Die Dampfbedüsung erfolgt nach der ersten Schüttung. NH_3 oder Alternativwaschlösung wird zwischen der ersten und zweiten und bei Bedarf nach der vierten Schüttung aufgegeben. Die Wasserwäsche geschieht am Ende des Reaktors.

In den Aktivkohlebetten erfolgen hauptsächlich Adsorptionsprozesse. Dieses bedingt, daß die Adsorbentien sich mit Schadstoffen anreichern und von Zeit zu Zeit erneuert werden müssen.

Die erste Koksschicht (Korb Nr. 1) erfüllt außerdem eine Filterfunktion. Eventuell mitgerissene Stäube, Edelmetallpartikel, etc. werden in der Kohleschicht zurückgehalten bzw. adsorbiert.

Nach dem Durchlaufen des ersten Kohlebettes wird das Gas auf die optimale Reaktionstemperatur von 110°C durch Eindüsen von Sattdampf gebracht (Strom Nr. 6). Die Dampfeinspeisung erfolgt über 3 Düsenstöcke (Düsenreihe A) mit jeweils 4 Dampfnebeldüsen. Die Dampfbedüsung geschieht gegen die Gasstromrichtung.

In der gleichen Ebene wird Ammoniakwasser eingespeist (Strom Nr. 3). Hierfür werden drei Düsenstöcke (Düsenreihe B) mit jeweils drei Hohlkegel-Nebeldüsen verwendet. Die NH_3 -Wasserbevorratung erfolgt in einem Kunststofftank mit Auffangwanne (B1). Das Absaugen aus dem Tank und die Zufuhr zum Düsensystem wird mit einer besonders für NH_3 geeigneten, hermetisch abgeschlossenen Dosierpumpe für Kleinmengen (P1) ausgeführt.

Zusätzlich ist noch eine weitere NH_3 -Bedüsung (Düsenreihe D) im Wäscher installiert (Strom Nr. 7). Dieses ermöglicht nochmals, wenn notwendig, eine zusätzliche NH_3 -Eindüsung hinter dem drittem Aktivkohlebett (Korb Nr. 4) und somit nochmals eine gleichmäßige Anreicherung des Abgasstromes vor Eintritt in die letzte katalytische Reaktionszone.

Zum anderen ist es möglich Alternativwaschflüssigkeiten wie z. B. Harnstofflösungen und Gülle dem Gasreinigungssystem zuzuführen. Harnstofflösungen haben unter anderen auch den Vorteil, daß sie gut wasserlöslich sind und somit problemlos mit einfachen Mitteln eingedüst werden können.

Die Ammoniakzufuhr erfolgt erst nach Erwärmen des Gasstromes auf mindestens 85°C , um somit der Ammonitrat-/nitritbildung entgegenzuwirken.

Optimale Reinigungsergebnisse erzielt man mit einem NH_3/NO_x -Molverhältnis von 0,8 bis 0,9. Hierbei erreicht man NO_x -Konvertierungsgrade von über 60%, wobei der Schlupf des verbrauchten Ammoniaks die Grenzen von 5 ppm nicht überschreitet.

Hinter der ersten Füllkörperschicht (Korb Nr. 2) wird das mit NH_3 angereicherte Rohgas der Katalyse zugeführt. In der Reaktionszone VI (von Korb Nr. 3 bis 7) reagieren und chemisorbieren alle Reaktionsteilnehmer intensiv miteinander.

Innerhalb der katalytischen Reaktionszone wird der Gasstrom mittels Leitbleche und Strömungsgleichrichtergitter laufend gleichmäßig über den gesamten Wäscherquerschnitt verteilt. Damit wird gewährleistet, daß nahezu alle Aktivkohleschichten und Wäscherfreizonen gleichmäßig beaufschlagt werden.

Der Aktivkoks weist neben den adsorptiven Eigenschaften auch katalytische Eigenschaften zur Zersetzung der im Abgas vorhandenen NO_x -Moleküle auf. In Gegenwart von NH_3 als Reduktionsmittel zersetzt sich das NO_x zu N_2 und H_2O .

Die katalytische NO_x -Reduktion erfolgt in den vier hintereinander geschalteten Kohlebetten (Korb Nr. 3 bis 6). Die ersten drei Kohlebetten bestehen aus hochwertiger, extrudierter Aktivkohle, welche speziell für die katalytische Umsetzung von NO_x mit NH_3 entwickelt wurde.

Als letzte A-Kohleschicht (Korb Nr. 6) wird nochmals Braunkohlenkoks eingesetzt. Dieses Bett hat nur eine Schutzfunktion, vor allem gegen durchbrechendes Ammoniak, zu erfüllen.

Im hinteren Teil des Wäschers ist eine Wasserwäsche (Stufe VII) angeordnet.

Diese dient zum Abkühlen des Gasstromes, Niederschlagen der Kohlestaubpartikel und Lösen des eventuell noch in Spuren vorhandenen Ammoniaks im Wasser.

Die Füllkörperpackung (Korb Nr. 7) vor der Wasserwäsche soll verhindern, daß das Sprühwasser, insbesondere bei Gasausfall, in das vorgeschaltete Aktivkohlebett (Korb Nr. 6) dringt und dort zu Ausspülungen führt.

Das Waschwasser (Strom Nr. 5) wird in einem geschlossenen Kreislaufsystem in Umlauf gebracht. Der Wasservorratsbehälter (B2) sollte ein Fassungsvermögen von ca. 3 m^3 erhalten. Somit ist gesichert, daß das Betriebswasser eine sehr lange Zeit genutzt werden kann, ehe es gegen frisches Wasser ausgetauscht wird.

Die Waschwassertemperatur soll so niedrig wie möglich sein, da die NH_3 -Löslichkeit mit sinkenden Temperaturen steigt. Es wird ein Kühlsystem direkt im Wasserbehälter installiert.

Das Gasreinigungsverfahren arbeitet im Saugzugbetrieb. Der Abgasventilator V1 saugt das Rohgas durch den Wäscher und drückt das gereinigte Gas über ein Steigrohr in die Atmosphäre. Diese Fahrweise hat den Vorteil, daß der Ventilator gereinigtes und somit weniger korrosives Gas fördert.

Außerdem arbeitet der Wäscher bei dieser Fahrweise im Unterdruckbereich. Bei Undichtigkeiten am Wäscher wird niemals Gas von innen nach außen gelangen, sondern nur in umgekehrter Richtung. Eine Geruchsbelästigung, insbesondere durch NH_3 , ist somit ausgeschlossen.

Patentansprüche

1. Vielzweck-Gasreinigungs-Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß
 - 1.1 die Gasreinigung in 10 Verfahrensschritten (Reinigungsstufe I bis X), angeordnet in einem Gaswäscher, erfolgt,

1.2 das Waschverfahren wahlweise mit Ammoniak, Harnstofflösungen und Wasser gefahren wird,
1.3 die katalytische Reduktion der Schadstoffe in fünf Aktivkohleschüttungen (Korb Nr. 1, 3 bis 6) mit
zwischen geschalteter Dampf- und Waschflüssigkeitseindüsung erfolgt,

1.4 die nichtkatalytische Reduktion der Schadstoffe mit dem Absorbens NH_3 und/oder Harnstoff-Wasser-
dampf-Gemisch in fünf Freiräumen und zwei Füllkörperschüttungen (Korb Nr. 2, 7) abläuft.

2. Vielzweck-Gasreinigungs-Verfahren zur Reduzierung von Stickoxiden nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß

2. 1 eine Füllkörperschüttung (Korb Nr. 7) hinter dem letzten Aktivkohlebett die Auswaschung der Aktiv-
kohle aus dem Bett durch die Waschflüssigkeit verhindert.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Docket # GR99P3438

Applic. #

Applicant: Ralf Sigling

Lerner and Greenberg, P.A.

Post Office Box 2480

Hollywood, FL 33022-2480

Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101

Nummer:

Int. Cl.5:

Offenlegungstag:

DE 43 09 460 A1

B 01 D 53/36

29. September 1994

